

Н.А.Циватая

СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ*Институт черной металлургии НАН Украины*

Показана возможность использования общих физико-химических положений теории жидкого состояния шлаков для прогнозирования конечных результатов металлургических процессов. Используются интегральные критерии «свертки» информации о химическом составе металлургических расплавов, что позволяет использовать их в качестве критериев стабилизации шлакового режима в металлургических агрегатах.

Ключевые слова: шлаки, расплавы, прогнозирование, интегральные критерии свертки информации

Постановка задачи. Правильное представление о строении шлаковых расплавов имеет большое теоретическое и практическое значение. Объяснение состава, строения и свойств шлаков, а также механизма химических превращений, происходящих в расплавах и установление закономерностей при формировании фаз необходимо для выполнения основной задачи теории расплавов – прогнозирования поведения металлургических расплавов, их физико-химических свойств и результатов их взаимодействия. Сложности, оперативного анализа физико-химических свойств шлаков в жидком состоянии, чаще всего приводят к исследованию шлака в твердом состоянии что, несомненно, сказывается на истинности полученных результатов.

До настоящего времени, несмотря на разнообразие существующих модельных представлений о строении шлаков, отсутствует удовлетворительная термодинамическая теория шлаковых расплавов, позволяющая оценивать строение а, значит, и прогнозировать поведение и свойства расплава в реальных условиях работы металлургических агрегатов. В настоящее время толкование термодинамических характеристик расплавов солей и шлаков в основном приводится на основе двух идеализированных представлений: теории совершенных ионных растворов и молекулярной теории.

Изложение основных материалов исследования.

Исторически первой возникла молекулярная теория строения шлаков, которую разрабатывала немецкая школа металлургов под руководством Г. Шенка. Согласно **молекулярной теории** [1] все окислы и сложные химические соединения находятся в шлаке в виде отдельных молекул или группировок, недиссоциированных на ионы. Молекулярная теория, как показал А.Н. Морозов, удовлетворительно объясняет распределение серы между металлом и шлаком, однако она не справляется с вопросом распределения кислорода, фосфора и других элементов между металлом и шлаком без использования коэффициентов активности, а также не согласуется

с данными по электропроводности шлаков, электролизу, криоскопии и т.п.

Молекулярная теория исходит из того, что все химические соединения в шлаках имеют ковалентную связь. Эта теория учитывает только термическую диссоциацию сложных соединений на простые и не принимает во внимание электролитическую диссоциацию окислов (типа MeO), имеющих ионную связь. Основным постулатом молекулярной теории является следующее: жидкие шлаки представляют собой раствор, содержащий молекулы как свободных окислов, так и связанных в химические соединения; между молекулами свободных и связанных окислов существует подвижное химическое равновесие; активными, непосредственно реагирующими с металлами являются лишь молекулы свободных окислов CaO , SiO_2 , MnO , FeO , P_2O_5 , Cr_2O_3 и др. [2]. Согласно молекулярной теории в состав металлургических шлаков входят основные, кислотные и амфотерные окислы, силикаты, фосфаты, алюминаты, фосфиды и сульфиды.

Молекулярная теория удовлетворительно согласуется с двойными диаграммами плавкости различных шлаковых смесей ($\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ и др.). Во всех вариантах молекулярной теории строения шлаков активность оксида в шлаке принимается численно равной мольной доле «свободного» оксида. По мере накопления экспериментальной информации, стал известным факт, что при взаимодействии металлической и шлаковых фаз происходит обмен заряженных частиц, который позволяет предполагать, что основными структурными единицами жидкого шлака являются не электронейтральные молекулы, а ионы. Существование ионов в шлаковых расплавах подтверждается следующим [3]:

1. Расплавленные шлаки электропроводны. Электропроводность шлаков ниже электропроводности жидких металлов, но значительно выше электропроводности жидких веществ, которые состоят из молекул (жидкие изоляторы). Электропроводность различных материалов составляет: расплавленные металлы – $10^5 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; расплавленные соли – $10^{-1} - 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; жидкие шлаки – $10^{-3} - 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; жидкие изоляторы – $10^{-15} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На свойствах шлаков как проводников второго рода основан ряд технологических процессов, например, электрошлаковый переплав.

2. Жидкие шлаки можно подвергать электролизу с осаждением на катоде железа, марганца и др., что означает протекание процессов:



3. Расплавленные, а иногда и твердые шлаки, могут служить электролитами в гальванических элементах.

4. Экспериментально установлено, что при прохождении электрического тока через границу раздела металл-шлак изменяется величина меж-

фазного натяжения на поверхности раздела фаз. Такое явление наблюдается только в случае, когда на границе соприкасающихся фаз существует скачок электрического потенциала, который может быть вызван протеканием процессов (1).



Реакции (2) – (4) могут протекать только при существовании в шлаке соответствующих ионов.

Исходя из этого, получила распространение ионная теория строения шлаков, в развитие которой большой вклад внесла уральская школа металлургов во главе с О.А. Есиным.

Возникновение **ионной концепции** шлаковых расплавов обязано систематичности термодинамической теории шлаков как растворов окисных соединений и свободных окислов, образующих идеальные растворы [4]. Авторы ионной концепции шлаковых расплавов (А.М. Самарин, Л.А. Шварцман, В.И. Кожеуров и др.), обобщая ряд экспериментальных данных и пытаясь более глубоко познать физическую природу шлаковых расплавов, предположили, что при плавлении шлака происходит диссоциация химических соединений, в том числе и окислов, на ионы и что жидкий шлак представляет собой два раствора: один из положительных, другой из отрицательных ионов. Такой подход позволил М.И. Темкину более или менее удовлетворительно описать свойства щелочных расплавов галогенидов, в которых поведение ионов положительного и отрицательного знака подчиняется (в пределах точности экспериментальных данных) идеальным растворам.

Ионная теория строения шлаковых расплавов экспериментально доказывается многочисленными фактами, например, электролизом расплавленных шлаков, электрокапиллярными явлениями, положительным температурным коэффициентом электропроводности и т.д. На основе ионных представлений были проведены многочисленные работы по изучению физико-химических свойств шлаковых расплавов, включая определение активностей, измерение чисел переноса и др.; выведены количественные зависимости по распределению серы и кислорода между металлом и шлаком; выявлен характер кинетических закономерностей при переходе серы через границу раздела металл-шлак; объяснено влияние кремнекислоты на активности окислов железа, марганца, кобальта, никеля и т.д.

Ионная теория строения металлургических шлаков разработана советскими учеными М.И. Темкиным, О.А. Есиным, А.М. Самариним, Л.А. Шварцманом и другими на основе общей теории совершенных ионных растворов. Ионная теория исходит из того, что многие расплавленные соли и шлаки обладают значительной ионной электропроводностью [2].

Вблизи любого иона, как и в кристаллах, расположены противоположно заряженные ионы. Одноименно заряженные ионы равноценны в отношении их взаимодействия с соседними ионами; образование раствора из компонентов протекает без теплового эффекта.

Экспериментальная база ионной теории строения шлаков значительно шире, чем молекулярной. Она основывается не только на результатах химического, минералогического и физико-химического анализов. Но и на данных других современных методов исследования твердых и жидких шлаков.

Согласно ионной теории строения металлургических шлаков окислы, их соединения и сульфиды в шлаке диссоциированы: окислы и сульфиды на соответствующие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и анионы кислорода O^{2-} и серы S^{2-} ; соединения окислов на соответствующие катионы и сложные анионы SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_2^- , FeO_2^- .

Преимущества ионной теории особенно заметны при рассмотрении таких явлений, которые не в состоянии объяснить молекулярная теория: электропроводность жидких шлаков, возможность электролиза шлаков, существование скачка потенциала на границе металл-шлак, электрокапиллярные явления.

Молекулярная и ионная теории расплавов позволяют лишь оценить число различных молекул (ионов) при приближенной оценке энтропии в рамках теории совершенных растворов и несколько расширить такое рассмотрение на основе приближенного учета ассоциации молекул (ионов) [5]. Эти теории трудно поддаются развитию и получению последующих приближений. Представление о молекулах в растворе оправдано, если энергии взаимодействия атомов в них существенно больше энергий взаимодействия между молекулами. В расплавах (и твердых ионных растворах) это не имеет места, поэтому описание вклада ближнего порядка в термодинамические характеристики раствора в рамках молекулярной теории практически не возможно.

Возможность развития ионной теории ограничена предположением о независимости катионной и анионной подрешеток. Так, например, образование в результате ассоциаций в анионной решетке полианионов с увеличением размера и заряда существенно изменяет катионную решетку вследствие изменения периода и координационного числа, а также ассоциации анионов.

Молекулярная и ионная теории послужили основой для создания и развития различных моделей и концепций строения шлаковых расплавов.

Теорию строения шлаков с учетом ионной и ковалентной связей разработал Н.М. Чуйко [2]. Эта теория учитывает как термическую, так и электролитическую диссоциации соединений и позволяет объяснить физические и химические свойства шлаковых систем на основе диаграмм состояний, электропроводности, активности компонентов шлака, распределения элементов между шлаком и металлом и др.

О характере химической связи можно судить по электропроводности шлаковых расплавов, поляризуемости ионов, изменению величины теплового эффекта реакции, сумме радиусов катионов и анионов и другим характеристикам. Долю ионной связи в химических соединениях приближенно определяют как функцию разности электроотрицательностей атомов $\Delta = \chi_m - \chi_n$. При плавлении вещества доля ионной связи несколько уменьшается или остается неизменной. Так, рентгеноструктурное изучение расплавленных сульфатов и нитратов щелочных металлов показывает, что в жидкой фазе простые (K, Na) и сложные (SO_4^{2-} , NO_3^-) ионы сохраняются почти в таком количестве, как и в твердых фазах. Н.М.Чуйко [6] считает, что для определения активных или истинных концентраций компонентов без введения коэффициентов активности необходимо вычислять число частиц, приходящихся на 1 моль или 100 г шлака.

Имеющиеся данные по криоскопии, электропроводности, теплотам образования позволили Н.М.Чуйко [6] сделать вывод о том, что окислы щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионную связь между атомами металлов и кислорода и при плавлении расплавляются на катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и ионы кислорода (O^{2-}). Окислы SiO_2 , P_2O_5 и др. имеют преобладающую ковалентную связь между атомами кремния фосфора и кислорода. Сложные химические соединения (силикаты, фосфаты и др.) имеют смешанную связь. Проведенные исследования распределения кислорода и фосфора между металлом и шлаками разного состава показали, что сложные ионы SiO_4^{4-} , SiO_3^{2-} , $(\text{SiO}_3)_\beta^{2\beta-}$, PO_4^{3-} и др., находящиеся в свободном (несвязанном) состоянии, неустойчивы и распадаются на SiO_2 , P_2O_5 и O^{2-} .

Исходя из вышеизложенного автор делает вывод о том, что реальные шлаки состоят из простых ионов $\text{Me}^{2+}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$, O^{2-} и недиссоциированных соединений (силикатов, фосфатов и др.). Это приводит к пониманию, что расчет активных концентраций компонентов шлакового расплава по предложенному методу предполагает, что шлак состоит из нейтральных химических соединений, катионов металлов и анионов кислорода, как идеальный раствор.

Молекулярная концепция Егорова Б.Л. Автор считает, что ионная и молекулярная теории оказались не в состоянии объяснить механизм химических превращений, происходящих при формировании фаз в охлаждающихся шлаковых расплавах поэтому, изучив состав, строение и последовательное образование жидких и твердых фаз в составе медленно охлаждающегося расплава фосфат шлаков конвертерного производства стали, пришел к выводу, что стехиометрический состав будущих шлакообразующих минералов в расплаве образуется до начала кристаллизации в виде обособленных жидких фаз, т.е. ответственность за образование состава шлакообразующих минералов несет не кристаллизационная дифференциация, подразумевающая последовательное зарождение центров кристаллизации и рост вначале высоко-, а затем средне- и низкотемператур-

ных минералов [7,8,9]. Состав будущих минералов образуется до начала кристаллизации в результате химических реакций, которые задолго до кристаллизации протекают между компонентами расплава, подчиняясь не температуре кристаллизации минералов, а свободной энергии образования молекул.

Шлаковый расплав с позиций молекулярной концепции рассматривается как ассоциация или совокупность атомов, связанных между собой общественными молекулярными орбиталями в молекулы расплава. Все химические превращения, происходящие в охлаждающихся шлаковых расплавах, рассматриваются как межмолекулярные химические взаимодействия, которые выражаются в протекании химических реакций между ядрами контактирующих молекул. Межмолекулярные химические реакции могут приводить к объединению одинаковых молекул в расплаве или к образованию новых молекул с образованием новых молекулярных орбиталей, если взаимодействующие молекулы были разными. Ответственность за протекание химических реакций и образование новых молекул несет свободная энергия образования молекул.

Отстаивая правильность своей теории, автор ссылается на фундаментальные исследования Герца, который охарактеризовал кинетическое поведение молекул растворителей.

Оставаясь на позициях молекулярной концепции автор не объясняет явление электропроводности шлаковых расплавов, откидывая существование в расплаве ионов, наличие которых и приводит к появлению в расплаве электропроводности, а также не приводит экспериментальных значений свойств расплавов, подтверждающих правильность рассуждений о строении шлакового расплава.

Теория жидкого шлака, основанная на концепции ассоциированных растворов Зайцева А.И. и Могутнова Б.М.. В соответствии с указанной концепцией принимается, что структурными единицами шлаковых расплавов являются неассоциированные молекулы компонентов, гетеромолекулярные ассоциативные комплексы (ассоциаты) и полимерные структуры SiO_2 [10]. Такой выбор структурных единиц расплава имеет определенное экспериментальное обоснование. В результате дифракционных исследований в расплавленных смесях оксидов кроме трехмерных сеток SiO_2 были обнаружены микрогруппировки различных типов, в частности Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}*\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}*2\text{SiO}_2$, и SiO_2 в растворе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; FeO , SiO_2 и $\text{FeO}*2\text{SiO}_2$ в $\text{FeO}-\text{SiO}_2$. Все ассоциативные и полимерные комплексы ведут себя как независимые частицы, находясь в динамическом равновесии с неассоциированными частицами, которое подчиняется закону действия масс. Компоненты ассоциированного раствора связаны лишь слабыми молекулярными силами и распределены статистически.

В результате проведенных экспериментальных исследований [10] показано, что в полном соответствии с законами химического равновесия характеристики одних и тех же реакций не зависят от состава раствора в

котором они протекают а также характеристики реакции полимеризации SiO_2 сохраняют постоянство в семи системах различной природы и сложности. Указанные характеристики находятся в полном согласии с интенсивностью кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплаве. В жидких растворах, принадлежащих к системам со слабым межчастичным взаимодействием, ассоциации не наблюдается. Однако их термодинамическое поведение также хорошо описывается на основе представлений, что структурными единицами раствора являются молекулы компонентов.

При этом часть структурных составляющих должна быть ассоциирована на ионы, иначе не возможно объяснить электрические свойства расплавленных шлаков. Однако степень диссоциации не может быть значительной, иначе трудно было бы найти количественную трактовку представительных массивов экспериментальных данных по термодинамическим свойствам на основе молекулярных представлений. Такая трактовка выгодно отличает предложенную модель от моделей, основанных на ионной концепции строения шлаковых расплавов, в которых энтальпия и энтропия реакции полимеризации существенно отличаются при переходе от системы к системе. Более того, теория ассоциированных растворов адекватно аппроксимирует свойства жидких силикатов щелочных металлов, которые вообще не интерпретируются на базе ионной концепции.

Предложенная теория в какой-то степени коррелирует с молекулярной моделью строения шлаковых расплавов, которая предшествовала ионной. Главное отличие заключается в том, что ассоциированный раствор не является идеальным, т.е. поведение молекул и молекулоподобных кластеров не описывается законом Рауля, как это обычно принималось в молекулярной теории [10]. Кроме того, состав комплексов в предложенном подходе выбирается не интуитивно и не по минералогическому составу твердого шлака, а путем обобщения больших массивов экспериментальных термодинамических данных. Важно, что установленные таким путем характеристики ассоциатов описывают как физико-химические свойства, так и структуру расплава.

При моделировании структуры и свойств жидкостей в состоянии термодинамического равновесия часто используют **метод Монте-Карло** [11, 12]. Суть метода заключается в генерации ряда случайных конфигураций частиц модельной системы, вероятность которых зависит от выбранного потенциала взаимодействия. Среднее значение любого параметра для достаточно большого числа конфигураций получается в результате усреднения по ансамблю.

Метод Монте-Карло позволяет моделировать любой процесс, на протекание которого влияют случайные факторы. Для многих математических задач, не связанных с какими-либо случайностями, можно искусственно придумать вероятностную модель (и даже не одну), позволяющую решать эти задачи. Метод Монте-Карло складывается из трех основных час-

тей [13]: моделирование случайных величин с заданным законом распределения, построение вероятностных моделей реальных процессов (систем) и задачи статистической теории оценивания. Непосредственное моделирование реального процесса далеко не всегда приводит к успеху и в этих случаях возникает задача создания некоторой «фиктивной» модели, которая позволила бы решить задачу более эффективно.

Метод Монте-Карло достаточно широко применяется при моделировании различных физико-химических объектов. В области моделирования органических систем, жидких и аморфных металлов ионных расплавов достигнуты значительные успехи. Разработка программ для моделирования оксидных расплавов сдерживается возникающими трудностями в задании потенциала межчастичного взаимодействия и не очень широким набором получаемых физико-химических и термодинамических свойств.

Еще одним часто используемым методом компьютерного моделирования является **метод молекулярной динамики**. Сущность метода молекулярной динамики (МД) [14, 15] состоит в численном решении классических ньютоновских уравнений движения частиц, заключенных в моделируемом объеме. Этим методом рассчитываются как равновесные термодинамические свойства, так и кинетические. Полная энергия системы остается постоянной. Температура рассчитывается по кинетической энергии, изменение которой легко достигается изменением скоростей частиц.

В отличие от метода Монте-Карло метод МД не содержит вероятностных элементов, если не принимать во внимание формирование начальных координат и скоростей. Преимущество метода МД перед методом Монте-Карло заключается в том, что с его помощью можно получить более широкий набор физико-химических свойств и для его реализации не нужны экспериментальные данные [14]. Главная трудность в методе - выбор потенциала межчастичного взаимодействия, что сдерживает и ограничивает применение методов МД и Монте-Карло для металлургических шлаков. Тем не менее, оба метода позволяют получать надежные результаты для неидеальных систем, если известны потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Точность результатов зависит главным образом от того, насколько хорошо известно взаимодействие частиц в исследуемой системе. Причем, благодаря громоздким и сложным вычислениям, стало возможным прогнозирование и расчет физико-химических и термодинамических свойств многокомпонентных металлических и шлаковых систем.

Достаточно хорошо методы Монте-Карло и МД развиты для простых жидкостей, инертных газов, расплавов солей, простых металлических систем. Применение этих методов для ассоциированных расплавов, к которым можно отнести металлургические шлаки, ограничено и сдерживается, в основном, трудностями в выборе потенциала парного межчастичного взаимодействия.

Полимерная модель. О.А.Есин [16,17] сделал заключение о том, что жидкие металлургические шлаки, содержащие кремнезем и глинозем представляют собой своеобразные растворы. По мнению автора, свободные оксиды в жидких, так же как и в находящихся в твердом состоянии, шлаках отсутствуют. Концепция предполагает, что металлические оксиды имеют ионную решетку, а чистый кремнезем образует непрерывную пространственную сетку взаимосвязанных кремнекислородных тетраидов, наряду с тем шлаки содержат сложные многоатомные кремнекислородные анионы между комплексными ионами. Между ними и ионами кислорода устанавливается подвижное равновесие, концентрация того или иного аниона в котором определяется температурой, отношением числа атомов кислорода к числу атомов кремния во всем расплаве в целом и природой присутствующих катионов.

В работе [18] авторы пришли к выводу о том, что большая прочность связи атомов, в которых значительные размеры и легкость взаимных переходов, а также сильное электростатическое взаимодействие простейших из них с катионами, обуславливают относительно высокую вязкость шлаков, а существование относительно легкоподвижных ионов железа, марганца, кальция, магния и кислорода обеспечивает их высокую электропроводность. Полимерная модель позволила авторам удовлетворительно передать форму зависимости ряда свойств от состава расплавленных силикатов и других окислов.

В рамках полимерной модели Г.А. Топорищевым и Л.Б. Бруком [19] было получено уравнение, позволяющее определять вязкость двойных силикатных расплавов по степени их полимеризации. Результаты их расчетов имели хорошую сходимость с экспериментальными данными.

Свое дальнейшее развитие полимерная модель получила применительно к силикатным расплавам в работе **В.К. Новикова** [20]. Основываясь на дифракционных данных о строении бинарных силикатных расплавов автор пришел к выводу, что расплавы силикатов имеют сильно выраженную микронеоднородную структуру. Это подтверждается ультразвуковыми исследованиями, которые показали, что для расплавов, богатых SiO_2 , характерно наличие трехмерной сетки кремнезема с одной стороны и циклических силикатных анионов с другой. Экспериментальные данные по криоскопии силикатных расплавов говорят о резком ограничении размеров линейных и кольцевых форм и о присутствии в расплаве сложных кремнекислородных образований, представляющих собой элементарные зародыши блоков SiO_2 . Экспериментально было подтверждено наличие в силикатных расплавах на ряду с кремнекислородными образованиями, лишь простейших силикатных анионов: мономеров, коротких линейных цепочек и плоских колец. Кроме того ни в кристаллических, ни в стеклообразных ни в жидких силикатах не было обнаружено изомерных форм анионов, например, разветвленных цепочек. Это дало возможность автору и далее развивать полимерную модель силикатных расплавов.

По мнению В.К. Новикова [20] существовавшие на тот момент полимерные модели бинарных силикатных расплавов (Есина, Гэскелла и Мэссона) позволяли получить уравнения для расчета их основных структурных характеристик, однако их существенным недостатком являлась применимость этих моделей только в ограниченном интервале составов, трудоемкость вычислений и сложность учета всех возможных форм комплексных анионов. Поэтому, В.К. Новиков поставил перед собой задачу получить уравнения, которые позволили бы сравнительно просто рассчитывать структурные характеристики бинарных силикатных расплавов во всем интервале их составов с учетом наличия кольцевых ионов. Автор рассчитал активности компонентов, распределение силикатных анионов и атомов кремния по видам силикатных анионов, теплоты смешения, оценил тепловой эффект реакции полимеризации и изменение энтропии.

В.К. Новикову [20] удалось усложнить задачу и перейти к расчету характеристик для многокомпонентных силикатных расплавов. Результаты, полученные автором для систем вида $Me^xO-Me^yO-SiO_2$, имеют удовлетворительную сходимость с опытом, но учет числа молей всех концевых атомов кислорода в выведенных им уравнениях, приводит к тому, что, например, в системе $FeO - CaO - SiO_2$ расчетные активности FeO оказываются больше единицы, и при этом стремительно растет расхождение с экспериментальными данными.

Наряду с достоинствами, полимерная модель обладает и рядом недостатков, например, при расчете термодинамических свойств в полимерной модели рассматривается пара частиц и вводится много корректирующих коэффициентов, не несущих явного физического смысла и позволяющих подгонять расчетные данные под эксперимент. Базируясь на экспериментальных данных, полимерная модель не обладает способностью прогнозировать свойства неисследованных расплавов, она работает в ограниченном диапазоне составов. Кроме того, при переходе к тройным, четверным и т.д. системам математический аппарат полимерной модели и ее модификаций становится весьма сложным и трудоемким для расчета даже на современных ЭВМ.

Т.Г.Сабирзянов [21] получил математическое описание зависимости термодинамических свойств системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ от ее состава и температуры, предположив что избыточная интегральная молярная свободная энергия расплава формируется аддитивно из вкладов парных взаимодействий компонентов. Полученные автором расчетные данные активностей компонентов удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Шелудяков Л.Н. в работе [22] пришел к заключению, что силикаты состоят из катионов-модификаторов и кремнекислородных анионов, структурной единицей которых является кремнекислородный тетраэдр. Степень сложности структуры анионов зависит от количественного соотношения ионов кислорода и кремния в силикате, алюминий может изоформно замещать кремний в структуре анионов, но может и не входить в

структуру аниона, а играет роль модификатора. Каждому составу расплавляемого силиката при данной температуре свойственно определенное равновесное соотношение анионов со структурой, соответствующей ближайшим стехиометрическим составам. С изменением температуры равновесное соотношение анионов и их структура изменяются, упрощаясь с повышением температуры. Структуру расплавов вблизи ликвидуса и получаемых из них шлаков можно рассматривать как структуру идеального расплава, в которой в предкристаллизационный период начинает формироваться дальний порядок, свойственный кристаллическому состоянию. Некоторые сведения о структуре гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов выше температуры ликвидуса, и ее изменении от состава и температуры получены автором путем исследования структурно-чувствительного свойства – вязкости [23]. Обработка результатов выполненных измерений вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в интервале температур 1250-2000°C позволила подтвердить представление о том, что вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов обуславливается главным образом их анионной структурой.

В работе [24] показано, что вязкость расплавов с достаточно высокой точностью может характеризоваться коэффициентом структуры анионов (КСА), представляющим собой отношение числа ионов кислорода к числу ионов стеклообразователей, которыми в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ являются все ионы кремния и лишь $\frac{3}{4}$ ионов алюминия. Экспериментальные исследования автора показали, что найденные при изучении вязкости данной системы закономерности могут быть распространены на гомогенные расплавы многокомпонентных систем, содержащие до 10 компонентов. С помощью КСА с удовлетворительной для практических целей точностью может оцениваться или рассчитываться вязкость промышленных расплавов – шлаков цветной, черной металлургии, зольных и стекольных расплавов.

Оценка и расчет вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов в широком интервале составов и температур на основе химического состава с помощью КСА расширяют возможности оценки также на основе состава ряда других важных свойств оксидных расплавов, коррелирующих с вязкостью, - электропроводности, кристаллизационной способности и др [22]. Следует, однако, иметь в виду, что с помощью КСА можно с удовлетворительной точностью описывать вязкость расплавов, подчиняющихся закону ньютоновских жидкостей. Вблизи ликвидуса возрастают отклонения экспериментальных значений вязкости расплавов от расчетных и тем в большей мере, чем ниже температура. При содержании в расплавах более 20% кристаллической фазы они перестают подчиняться закону ньютоновских жидкостей.

Разработанная **А.Г. Пономаренко** теория расплавленного шлака как фазы с коллективной электронной системой [25-28] предполагает, что

компонентами шлага являются электронейтральные атомы химических элементов. Электроны всех входящих в состав шлага атомов образуют единую квантово-механическую систему, которую термодинамически можно охарактеризовать при помощи химического потенциала электронов. Это позволяет представить парциальную энтропию смешивания в виде двух составляющих, которые учитывают тепловое возбуждение ядер и электронов в отдельности. Парциальную энтальпию смешивания, как и в теории совершенных ионных растворов, принимают равной нулю. В шлаковых расплавах активности и равновесные парциальные давления компонентов оксидной фазы могут меняться в широких пределах при практически неизменном составе фазы.

При расчете равновесных концентраций А.Г. Пономаренко [26] использовал метод химических потенциалов, который лишен недостатков метода активностей: не нужно записывать формулы химических соединений и подбирать уравнения химических реакций, протекавших между ними.

А.Г. Пономаренко были введены следующие посылки:

1. Фаза может быть произвольного состава с произвольным характером химических связей в состоянии полного термодинамического равновесия. Электроны всех атомов (ионов) фазы образуют единую волновомеханическую систему, характеризуемую химическим потенциалом (уровнем Ферми).
2. Компонентами фазы считаются не химические соединения, а элементы Периодической системы.
3. Состав фазы выражается в атомных долях.
4. Структурными единицами фазы при статистическом вычислении энтропии считаются атомы (атомные ионы, остовы).

В теории А.Г. Пономаренко не учитывается вид химических соединений и химические реакции, протекавшие в шлаке. Полученные автором термодинамические уравнения с учетом характеристик электронного строения фазы позволяют упростить и унифицировать расчет распределения элементов в системе металл-шлак. Физико-химическое моделирование позволяет эффективно использовать банк данных и решать задачи прогнозирования.

Вместе с тем формулы для расчета энергии обмена и аппроксимирующей функции зависимости энергии фазы от состава получены не на основании теоретических выкладок, а методом подбора, что несколько нарушает логическую цепочку вывода конечных формул и неопределенность границ применимости метода.

Идея о зависимости эффективных зарядов и радиусов взаимодействующих атомов от расстояния между ними реализована в теории направленной химической связи, разработанной Э. В. Приходько [29-31], базирующейся на системе неполяризованных ионных радиусов (СНИР), которая сочетает в себе идеи теории поляризации и концепции электроотрица-

тельностью. Модернизируя ионную модель, система неполяризованных ионных радиусов выражает электронные конфигурации атомов в соединениях как переменные величины, зависящие от межъядерных расстояний и индивидуальности партнёров связей.

С позиции теории направленной химической связи структура расплавленного шлака представлена в виде анионного каркаса, часть октаэдрических и тетраэдрических междоузлий которого заполнена катионами. Это допущение учитывает отсутствие у катионов стационарного анионного окружения и предполагает, что влияние катионного состава на свойства реализуется через изменение размеров и характера сочленения анионных полиэдров.

Определение эффективных зарядов и радиусов катионов (K) и анионов (A) производится по межъядерным расстояниям (d) путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} Ru_K + Ru_A = d \\ \lg Ru_K = \lg Ru_K^o - Z_K \cdot \operatorname{tg} \alpha_K \\ \lg Ru_A = \lg Ru_A^o - Z_A \cdot \operatorname{tg} \alpha_A \end{cases} \quad (5)$$

где Ru_K^o и Ru_A^o – неполяризованные радиусы атомов, $\operatorname{tg} \alpha_A$ и $\operatorname{tg} \alpha_K$ – параметры, характеризующие химическую индивидуальность элементов (изменение плотности состояния у поверхности Ферми), Ru_K и Ru_A – радиусы неполяризованных ионов в связи K - A . Величины Ru^o и $\operatorname{tg} \alpha$ для атомов каждого элемента табулированы; Z_K и Z_A – соответственно заряды ионов в связи K - A ,

$$\begin{aligned} Z_A &= Z \min_A + \Delta e \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_A}{\operatorname{tg} \alpha_K + \operatorname{tg} \alpha_A} \\ Z_K &= Z \min_K + \Delta e \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_K}{\operatorname{tg} \alpha_K + \operatorname{tg} \alpha_A} \end{aligned} \quad (6)$$

где $Z \min$ – заряд реагентов при условии чисто ионной схемы взаимодействия; Δe – среднестатистическое число электронов, локализуемых на связующих орбиталях в направлении связи K - A . Выполняет функцию химического эквивалента системы и определяется по уравнению:

$$\Delta e_{cp} = \sum_{i=1}^n M_{ai} \sum_{j=1}^m M_{kj} \cdot \Delta e_{ki-ai} \quad (7)$$

В качестве параметра характеризующего индивидуальность катионной подрешетки используется $\operatorname{tg} \alpha$, который вычисляется по уравнению:

$$\operatorname{tg} \alpha_K = \sum_{i=1}^n M_{Ki} \cdot \operatorname{tg} \alpha_{Ki} \quad (8)$$

Многокомпонентная оксидная система с точки зрения теории направленной химической связи рассматривается как химически единая система, электронная структура которой представлена на основе модельного описания условий стабильности анионного каркаса (9) и его катионной подрешетки (10) с помощью уравнений:

$$Z_{A(A-K)} - Z_{A(A-A)} = \frac{\frac{Ru_K}{Ru_A} - 0,485}{6,067 \cdot \text{tg } \alpha_A - 0,1927} \quad (9)$$

$$Z_{K(K-A)} - Z_{K(K-K)} = \frac{\frac{Ru_K}{Ru_A} - 0,53}{15,45 \cdot (\text{tg } \alpha_K)^{1,5075}} + 0,51 \quad (10)$$

При решении комплекса уравнений (5-10) рассчитывается и используется при прогнозировании свойств многокомпонентных оксидных расплавов ряд среднестатистических параметров $(\Delta e, \rho, d, \text{tg } \alpha_K)$, характеризующих оксидную систему как химически единое целое, где, ρ – показатель стехиометрии системы, равный отношению чисел катионов (K) к числу анионов (A).

Следует отметить, что в теории Э.В. Приходько при выводе условий стабильности оксидного расплава в системе уравнений для анионной и катионной подрешеток (9, 10) выполняется только условие равновесия для анионной подрешетки (9). Для количественного учета нестабильности катионной подрешетки автор вводит параметр, который вычисляется как разница между левой и правой частями уравнения. Определенную идеализацию при моделировании вносит отсутствие представлений о возможности существования в расплаве различных структурных неоднородностей (кластеров, комплексов, микрогруппировок). Кроме того, расчет параметров межатоминого взаимодействия в расплаве производится без учета температурного фактора.

Основное достоинство записи составов многокомпонентных оксидных систем через параметры $(\Delta e, \rho, d, \text{tg } \alpha_K)$ заключается в том, что оно позволяет линеаризовать сложные зависимости физико-химических свойств многокомпонентных систем от состава и эффективно использовать математический аппарат статистики для систематизации опытных данных. Согласно проведенным исследованиям авторов [32], использование этих параметров оказалось весьма эффективным средством «свертки» информации о составе многокомпонентных оксидных расплавов при изучении закономерностей формирования их свойств: вязкости (η) при различных температурах, поверхностного натяжения (σ), температуры на-

чала кристаллизации $T_{нк}$, температуры конца кристаллизации $T_{кк}$, энтальпии (ΔH), серопоглотительной способности (C_s) и др.

Так, для сырьевых и технологических условий работы доменных печей заводов Украины связь химического состава шлаков, выраженного через параметр стехиометрии оксидной системы (ρ) с их вязкостью, в широком температурном диапазоне, описывается уравнением (11) [33].

$$\lg \eta = 191,61 - 562,40 \cdot \rho + 401,94 \cdot \rho^2 + \left(\frac{6740}{T} \right), Pa \cdot c, R = 0,88 \quad (11)$$

Положения теории направленной химической связи легли в основу алгоритмических и программных средств системы «Шлак», предназначенной для оперативного контроля качества чугуна и многокритериальной стабилизации шлакового режима, обеспечивающего эффективное управление шлаковым режимом доменной плавки в изменяющихся шихтовых и технологических условиях работы доменных печей заводов Украины [34].

Основными характеристиками доменных шлаков, определяющими ход доменной плавки и качество чугуна, являются вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, энтальпия, серопоглотительная способность, плавкость. Согласно рассмотренным модельным представлениям о структуре шлаковых расплавов, общепринятым показателем для оценки свойств доменного шлака принято считать: основность ((CaO/SiO₂) (B1), (CaO+MgO)/SiO₂ (B2), (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃) (B3)), коэффициент структуры анионов (КСА) и параметры ρ и Δe . Выполненный сопоставительный анализ взаимосвязи перечисленных критериев со свойствами (табл.1), на примере вязкости реальных доменных шлаков металлургических предприятий Украины и близких к ним данных, показал, что вязкость реальных доменных шлаков более тесно связана с критериями B3, КСА и ρ , Δe .

Таблица 1. Корреляционный анализ связи вязкости при 1450°С реальных доменных шлаков [35] с критериями их состава

Свойство	Коэффициент парной корреляции с параметрами				
	B1	B2	B3	КСА	ρ , Δe
η_{1350}	0,37	0,77	0,85	0,88	0,94
η_{1400}	0,26	0,62	0,65	0,73	0,83
η_{1450}	0,27	0,66	0,70	0,78	0,89
η_{1500}	0,29	0,71	0,76	0,83	0,93

В целом результаты корреляционного анализа свидетельствуют о том, что химический состав изученных доменных шлаков может быть с большей или меньшей достоверностью обобщен любым из названных критериев. Естественно, что чем больше компонентов состава охватывает критерий, тем более достоверно он должен отражать этот состав. В данном слу-

чае этому требованию более всего отвечают критерии теории направленной химической связи ρ и $\Delta\epsilon$. К тому же параметры теории направленной химической связи характеризуют вязкость не только доменных шлаков в указанном диапазоне содержания компонентов, но и вязкость и другие свойства металлургических оксидных расплавов в широком диапазоне составов.

Заключение.

Существование большого количества теорий и взглядов на структуру шлаковых расплавов свидетельствует об отсутствии единой концепции взглядов. Всех их можно рассматривать лишь как модельное представление структуры шлаковых расплавов. Каждая из существующих теорий описывает часть накопленных массивов экспериментальных данных по системе состав-свойство. Опыт моделирования шлаковых расплавов, развиваемый в ИЧМ по методике Э.В. Приходько, подтвердил свою работоспособность при решении задач прогнозирования свойств металлургических шлаков всех переделов. Использование интегральных критериев, которые применяются при построении прогнозных моделей для «свертки» информации о химическом составе металлургических расплавов, позволяет не только понизить размерность моделей, но и использовать их в качестве критериев стабилизации шлакового режима.

1. *Чуйко Н.М.* К теории строения металлургических шлаков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1959. – №5. – С.4-10.
2. *Борнацкий И.И.* Теория металлургических процессов. – Киев-Донецк: Издательское объединение Вища школа, Головное изд-во, 1978. – 288 с.
3. *Конспект лекций по дисциплине «Теоретические основы металлургического производства»* / Авт. Зборщик А.М. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 189 с.
4. *Куликов И.С.* К вопросу о современном состоянии теории металлургических шлаков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1958. – №10. – С.63-67.
5. *Падерин С.Н., Емельяненко А.М., Жуховицкий А.А.* К теории шлаков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1985. – №1. – С.9-12.
6. *Чуйко Н.М.* Определение активных концентраций компонентов шлака при учете существования ионов и недиссоциированных соединений // Изв. АН СССР ОТН. – 1958. – №11.
7. *Егоров Б.Л.* Механизм химических превращений, происходящий в шлаковых расплавах, с позиций молекулярной концепции // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2001. – №11. – С.3-8.
8. *Егоров Б.Л.* Определяющая роль жидких кристаллов в ликвационном разделении шлакового расплава // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1994. – №3. – С.10-14.
9. *Егоров Б.Л.* Направленная дифференциация жидких и твердых растворов в фосфат-шлаке // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1994. – №5. – С.15-18.

10. *Зайцев А.И., Могутнов Б.М.* Жидкие шлаки как ассоциированные растворы // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. – М.: Академкнига, 2002. – С.228-245.
11. *Хайменов А.П., Горяева Л.И., Лыццов А.А.* Моделирование структуры и термодинамических свойств расплавов методом Монте-Карло // Расплавы. – 1992. – №4. – С.66-70.
12. *Соболь И.М.* Метод Монте-Карло. – М.: Наука, 1968. – 64с.
13. *Ермаков С.М.* Метод Монте-Карло и смежные вопросы. – М.: Наука, 1971. – 328с.
14. *Воронова Л.И., Бухтояров О.И.* Прогнозирование физико- химических свойств борного ангидрида методом молекулярной динамики // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – № 6. – С. 818-823.
15. *Woodcock L.V., Angell K.A., Cheeseman P.* Molecular dynamics studies of the vitreous state: simple ionic system and silica // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol.65. – №4. – P.1565-1577.
16. *Есин О.А.* О полимерной модели расплавленных силикатов и других окислов // Сталь. – 1979. – №7. – С.497-500.
17. *Есин О.А.* Электрохимическая природа жидких шлаков. – Свердловск: Издательство Дома техники Уральского индустриального института им. С.М. Кирова. – 1946. – 40с.
18. *Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Metallurgizdat, 1954. – Часть 2. – 607с.
19. *Топорищев Г.А., Брук Л.Б.* Вязкость и полимеризация в силикатных расплавах // Металлы. – 1977. – №6. – С.63-68.
20. *Новиков В.К.* Развитие полимерной модели силикатных расплавов // Расплавы. – 1987. – Том 1.– Выпуск 6. – С.21-33.
21. *Сабирзянов Т.Г.* К термодинамике расплавов $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1989. – №9. – С. 1 – 3.
22. *Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А., Марконтренков Ю.А.* Комплексная переработка силикатных отходов. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 175с.
23. *Шелудяков Л.Н.* Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. – Алма-Ата: Наука, – 1980. – 158с.
24. *Шелудяков Л.Н.* О взаимосвязи между составом, строением и вязкостью гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов // Вестник АН КазССР. Серия химическая.– 1966. – №8. – С.9-18.
25. *Пономаренко А.Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. I. Свободная энергия фазы // Журнал физической химии. — 1974. – Т. 48. – № 7. – С. 1668-1671.
26. *Пономаренко А.Г., Мавренова Э.П.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. II. Оценка энергетических параметров // Журнал физической химии. — 1974. – Т. 48. – № 7. – С.1672-1674.
27. *Пономаренко А.Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. III. Химические потенциалы и электронное строение фазы // Журнал физической химии. — 1974. – Т. 48. – № 8. – С.1950-1953.
28. *Пономаренко А.Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – № 8. – С. 1954-1958.

29. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем– М.: Metallurgia, 1995. – 320 с.
30. *Приходько Э.В.* О связи между параметрами межатомного взаимодействия с характеристиками структуры расплавов // *Расплавы.* – 1990. – №3. – С.18-24.
31. *Приходько Э.В.* Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 1995. – Т.17. – №1. – С.54-60.
32. *Прогнозирование физико-химических свойств оксидных систем.* / Э.В.Приходько, Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, Д.А.Степаненко – Днепропетровск: Пороги, 2013. – 339 с.
33. *Оценка достоверности и прогнозирования свойств доменных шлаков заводов Украины* / Д. Н.Тогобицкая, А. Ф.Хамхотько, А.И.Белькова и др. // *Теория и практика металлургии.* – 2004. – №3-4. – С. 9-15.
34. *Опыт создания и внедрения системы контроля и управления шлаковым режимом доменной плавки в шихтовых и технологических условиях заводов Украины* / Д.Н.Тогобицкая, А.И.Белькова, А.Ф.Хамхотько, Д.А.Степаненко [и др.] // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Сб. научн. тр. ИЧМ. –Днепропетровск. – 2009. – вып. 19/1. – С.100-112.
35. *Сагайдак И.И., Жило Н.Л., Большакова Л.И.* Вязкость доменных шлаков Магнитогорского металлургического комбината // *Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело.* – 1963. – №3. –С.50-57.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. Д.Н.Тогобицкой*

Н.О.Цивата

Сучасні погляди на будову металургійних шлаків

Існуючі теорії будови металургійних розплавів, методи розрахунку їх властивостей і результатів взаємодії відрізняються великим різноманіттям. Незважаючи на велику кількість досліджень у цій області, проблема ще не вивчена в тій мірі, щоб загальні фізико-хімічні положення теорії рідкого стану можна було використовувати для прогнозування кінцевих результатів технологічних процесів.

Ключові слова: шлаки, розплави, прогнозування, інтегральні критерії згорання інформації

N.A.Tsivataya

The modern views on the structure of metallurgical slags

Existing theories of the structure of metallurgical melts, calculation methods for their properties and the results of interaction are different a great variety. In spite of large number of studies in this area, the problem has not been studied to the extent that the general physical and chemical principles of the theory of the liquid state can be used to predict the final results of technological processes.

Keywords: slag melts, forecasting, information, convolution, integral criteria